

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000011755 A**

(43) Date of publication of application: **14.01.00**

(51) Int. Cl.

H01B 1/12

C08L101/02

H01M 8/02

(21) Application number: **10174331**

(22) Date of filing: **22.06.98**

(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC**

(72) Inventor: **TANIGUCHI TAKUMI
KAWAKADO MASAYA
MORIMOTO TOMO**

**(54) HIGH-DURABILITY SOLID HIGH MOLECULAR
ELECTROLYTE**

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high molecular electrolyte that has oxidation resistance which is equal to or more than that of a fluorine electrolyte, or practically sufficient and can be manufactured at low cost by forming it from a high molecular compound having a hydrocarbon part and introducing a functional group including phosphorus.

SOLUTION: Because a functional group containing phosphorus such as a phosphonic acid group is introduced alone or simultaneously with another electrolyte group into a high molecular compound having a hydrocarbon part, the oxidation resistance of the high molecular compound having a

hydrocarbon part is improved, and a solid high molecular electrolyte having high durability can be provided. In addition, because the high molecular compound having a hydrocarbon part is relatively less expensive, the high molecular electrolyte having oxidation resistance which is equal to or more than that of a fluorine electrolyte, or practically sufficient can be manufactured at low cost by introducing the functional group containing phosphorus in the range of 0.1-100 mol.% of the whole electrolyte group. If it is used, for instance, as an electrolyte film for a solid high molecular type fuel cell, the solid high molecular type fuel cell excellent in durability can be manufactured at low cost.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-11755

(P2000-11755A)

(43)公開日 平成12年1月14日(2000.1.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-174331

(22)出願日 平成10年6月22日(1998.6.22)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 谷口 拓未

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登 (外1名)

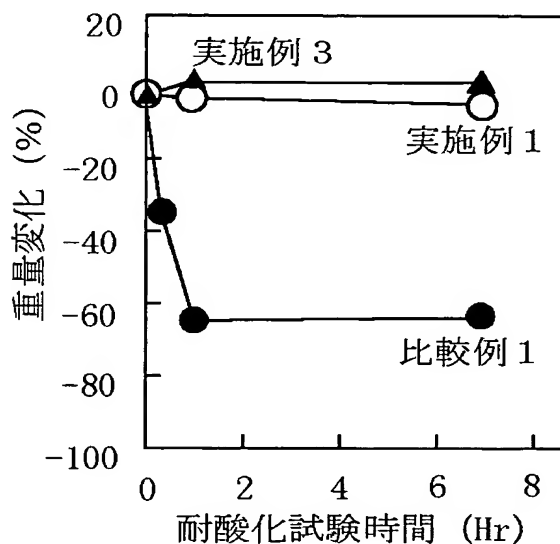
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高耐久性固体高分子電解質

(57)【要約】

【課題】 フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有し、しかも低コストで製造可能な高耐久性固体高分子電解質を提供すること。

【解決手段】 必要に応じて電解質基が導入された炭化水素部を有する高分子化合物、例えば、スルホン酸基が導入されたポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン樹脂に対し、燐を含む官能基、特にホスホン酸基を、全電解質基の0.1~100m o l %、さらに好ましくは5~100m o l %の範囲で導入した。



【特許請求の範囲】

・【請求項1】 炭化水素部を有する高分子化合物からなり、燐を含む官能基を導入したことを特徴とする高耐久性固体高分子電解質。

【請求項2】 前記燐を含む官能基がホスホン酸基であることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐久性固体高分子電解質に関し、さらに詳しくは、燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜等に好適な耐酸化性等に優れた高耐久性固体高分子電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

【0003】特に、ナフィオン（登録商標、デュボン社製）の商品名で知られるパーフルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質膜は、化学的安定性が非常に高いことから、過酷な条件下で使用される電解質膜として賞用されている。

【0004】例えば、改質ガス燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一對の電極を設け、メタン、メタノール等、低分子の炭化水素を改質することにより得られる水素ガスを燃料ガスとして一方の電極（燃料極）へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極（空気極）へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造する方法である。

【0005】燃料電池や水電解の場合、固体高分子電解質膜と電極の界面に形成された触媒層において過酸化物が生成し、生成した過酸化物が拡散しながら過酸化物ラジカルとなって劣化反応を起こすので、耐酸化性に乏しい炭化水素系電解質膜を使用することができない。そのため、燃料電池や水電解においては、一般に、高いプロトン伝導性を有するパーフルオロスルホン酸膜が用いられている。

【0006】また、食塩電解は、固体高分子電解質膜を用いて塩化ナトリウム水溶液を電気分解することにより、水酸化ナトリウムと、塩素と、水素を製造する方法である。この場合、固体高分子電解質膜は、塩素と高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液にさらされるの

で、これらに対する耐性の乏しい炭化水素系電解質膜を使用することができない。そのため、食塩電解用の固体高分子電解質膜には、一般に、塩素及び高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対して耐性があり、さらに、発生するイオンの逆拡散を防ぐために表面に部分的にカルボン酸基を導入したパーフルオロスルホン酸膜が用いられている。

【0007】ところで、パーフルオロスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質は、C-F結合を有しているために化学的安定性が非常に高く、上述した燃料電池用、水電解用、あるいは食塩電解用の固体高分子電解質膜の他、ハロゲン化水素酸電解用の固体高分子電解質膜としても用いられ、さらにはプロトン伝導性を利用して、湿度センサ、ガスセンサ、酸素濃縮器等にも広く応用されているものである。

【0008】しかしながら、フッ素系電解質は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。そのため、フッ素系電解質膜は、宇宙用あるいは軍用の固体高分子型燃料電池等、特殊な用途に用いられ、自動車用の低公害動力源としての固体高分子型燃料電池等、民生用への応用を困難なものとしていた。

【0009】これに対し、炭化水素系電解質膜は、ナフィオンに代表されるフッ素系電解質膜と比較すると、製造が容易で低コストという利点がある。しかしその一方で、炭化水素系電解質膜は、上述したように耐酸化性が低いという問題が残されていた。耐酸化性が低い理由は、炭化水素化合物は一般にラジカルに対する耐久性が低く、炭化水素骨格を有する電解質はラジカルによる劣化反応（過酸化物ラジカルによる酸化反応）を起こしやすいためである。

【0010】そこで、フッ素系電解質膜と同等以上の耐酸化性を有し、しかも低コストで製造可能な固体高分子電解質膜を得るために、従来から種々の試みがなされている。例えば、特開平9-102322号公報には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成される、スルホン酸型ポリスチレン-グラフト-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）膜が提案されている。

【0011】また、スイス特許App1.02 636 /93-6では、前述したスルホン酸型ポリスチレン-グラフト-ETFE膜に類似のスルホン酸型ポリスチレン-グラフト樹脂膜に架橋を導入することにより、酸化劣化時の低分子量成分の脱離を抑制し、燃料電池用の電解質膜としての耐久性を向上させる試みがなされている。

【0012】また、米国特許第4,012,303号及び米国特許第4,605,685号には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜に、 α 、 β 、 β -トリフルオロエチレンをグラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入して固

体高分子電解質膜とした、スルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)ーグラフトーE T F E膜が提案されている。これは、前記のスルホン酸基を導入したポリスチレン側鎖部の化学的安定性が十分ではないとの認識を前提に、スチレンの代わりに、スチレンをフッ素化した α , β , β -トリフルオロスチレンを用いたものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】特開平9-102322号公報に開示されているスルホン酸型ポリスチレンーグラフトーE T F E膜は、安価であり、燃料電池用の固体高分子電解質膜として十分な強度を有し、しかもスルホン酸基導入量を増やすことによって導電率を向上させることが可能とされている。

【0014】しかしながら、スルホン酸型ポリスチレンーグラフトーE T F E膜は、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖部分の耐酸化性は高いが、スルホン酸基を導入した側鎖部分は、酸化劣化を受けやすい炭化水素系高分子である。従って、これを燃料電池に用いた場合には、膜全体の耐酸化性が不十分であり、耐久性に乏しいという問題がある。

【0015】また、架橋導入型のスルホン酸型グラフトポリスチレン膜の耐久性は、架橋を導入していないものと比較すると向上しているが、その理由は物理的な結合を増すことによって、分解成分の系外への脱離を抑制しているものであり、高分子の耐久性そのものを改善するのではなく、本質的改善にはならない。

【0016】一方、米国特許第4,012,303号等の開示されているスルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)ーグラフトーE T F E膜は、側鎖部分をフッ素系高分子で構成しているために、上述の問題を解決していると思われる。

【0017】しかしながら、側鎖部分の原料となる α , β , β -トリフルオロスチレンは、合成が困難であるため、燃料電池用の固体高分子電解質膜として応用することを考えた場合には、前述のナフィオンの場合と同様にコストの問題がある。また、 α , β , β -トリフルオロスチレンは劣化しやすいために取り扱いが困難で、重合反応性が低いという性質がある。そのため、グラフト側鎖として導入できる量が低く、得られる膜の導電率が低いという問題が残されている。

【0018】本発明が解決しようとする課題は、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有し、しかも低コストで製造可能な高耐久性固体高分子電解質を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、炭化水素部を有する高分子化合物からなると共に、燐を含む官能基を導入したことを要旨とするものである。

【0020】この場合、炭化水素部を有する高分子化合物には、電解質基が導入可能な部分に対し、スルホン酸基、カルボン酸基等の電解質基が導入されていてもよい。また、燐を含む官能基には、一般に、3価の燐を含む官能基と、5価の燐を含む官能基とがあるが、本発明でいう「燐を含む官能基」には、3価及び5価の官能基の双方が含まれる。また、前記燐を含む官能基は、ホスホン酸基が特に好ましい。

【0021】本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、安価な炭化水素部を有する高分子化合物に対し、燐を含む官能基を導入したので、燐を含む官能基により、炭化水素部を有する高分子化合物の酸化劣化反応が抑制される。これにより、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有し、しかも安価な高耐久性固体高分子電解質を得ることが可能となる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、炭化水素部を有する高分子化合物と、該炭化水素部を有する高分子化合物に導入された燐を含む官能基とを備えている。

【0023】炭化水素部を有する高分子化合物は、高耐久性固体高分子電解質の基材を構成するものであり、高分子化合物を構成する分子鎖のいずれかにC-H結合を有し、かつ電解質基を導入することが可能なものを意味する。また、電解質基とは、スルホン酸基、カルボン酸基等、電解質イオンを有する官能基をいう。さらに、炭化水素部を有する高分子化合物には、電解質基を導入することが可能な部分に対し、上述の電解質基が所定の導入率で導入されていてもよい。

【0024】炭化水素部を有する高分子化合物の具体例としては、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノールーホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールーホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型ポリ(トリフルオロスチレン)樹脂、架橋型(トリフルオロスチレン)樹脂、ポリ(2,3-ジフェニルー1,4-フェニレンオキシド)樹脂、ポリ(アリルエーテルケトン)樹脂、ポリ(アリレンエーテルスルホン)樹脂、ポリ(フェニルキノサンリン)樹脂、ポリ(ベンジルシラン)樹脂、ポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレンーグラフトーポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレンーグラフトーテトラフルオロエチレン樹脂、等が一例として挙げられる。

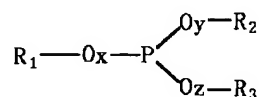
【0025】中でも、ポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン樹脂に代表される、エチレンテトラフルオロスチレン樹脂を主鎖とし、電解質基を導入可能な炭化水素系高分子を側鎖とするエチレンテトラフルオロエチレン樹脂のグラフト共重合体は、安価であ

り、薄膜化したときに十分な強度を有し、しかも電解質基の種類及び導入量を調節することにより導電率を容易に制御することができるので、炭化水素部を有する高分子化合物として特に好適である。

【0026】また、燐を含む官能基には、3価の燐を含む官能基と、5価の燐を含む官能基とがあるが、本発明でいう「燐を含む官能基」には、3価及び5価の官能基の双方が含まれる。これらの燐を含む官能基は、次の化1の式(3価の燐を含む官能基)、及び化2の式(5価の燐を含む官能基)に示すような一般式で表すことができる。

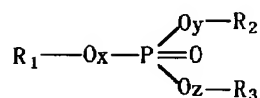
【0027】

【化1】



【0028】

【化2】



【0029】なお、化1の式及び化2の式において、 x 、 y 、及び z は、0又は1の値をとる。また、化1の式及び化2の式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、一般式 C_mH_n で表される直鎖、環状、もしくは分岐構造のある炭化水素化合物、又はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子もしくは水素原子である。さらに、化1の式及び化2の式において、 y 又は z が1の場合には、 R_2 又は R_3 は、金属原子でもよい。

【0030】燐を含む官能基の具体例としては、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、ホスファイト基等が挙げられる。中でも、ホスホン酸基は、安価であり、炭化水素部を有する高分子化合物に対し高い耐酸化性を付与することができるので、燐を含む官能基として特に好適である。

【0031】また、燐を含む官能基は、前記炭化水素部を有する高分子化合物に対し、単独で導入してもよく、あるいは、スルホン酸基、カルボン酸基等の他の電解質基と同時に導入しても良い。導入すべき他の電解質基の種類、及び燐を含有する官能基と他の電解質基の導入比率は、導電率、耐酸化性等、固体高分子電解質に要求される特性に応じて調整すればよい。

【0032】すなわち、燐を含む官能基の導入量が多くなるほど、耐酸化性は向上する。しかし、燐を含む官能基は一般的に弱酸性基であるために、導入量が増大するに伴い、材料全体の導電率が低下する。従って、耐酸化性のみを問題とし、高い導電率が要求されないような用

途に用いられる場合には、炭化水素部を有する高分子化合物に対して燐を含む官能基のみを導入すればよい。

【0033】一方、燃料電池や水電解のように、高い耐酸化性に加え、高い導電率特性が要求される場合には、燐を含む官能基と、スルホン酸基等の強酸基の双方を所定の比率で導入すればよい。さらに、食塩電解のように、塩素や高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対する高い耐性が要求されると同時に、イオンの逆拡散を防ぐ必要がある場合には、燐を含む官能基に加え、スルホン酸基及びカルボン酸基を所定の比率で導入すればよい。

【0034】但し、燐を含む官能基の導入量が、全電解質基の0.1m o 1%未満になると、耐酸化性向上効果が十分ではなくなる。従って、燐を含む官能基の導入量は、全電解質基の0.1~100m o 1%の範囲とする必要がある。特に、燃料電池、水電解、食塩電解等、過酷な条件下で使用される固体高分子電解質の場合、燐を含む官能基は5~100m o 1%の範囲が好適である。

【0035】さらに、ホスホン酸基等の燐を含む官能基の導入場所は、炭化水素部を有する高分子化合物の主鎖あるいは側鎖のいずれでもよい。また、炭化水素部を有する高分子化合物の主鎖あるいは側鎖上の導入可能な部位に対して、燐を含む官能基をランダムに導入することにより、燐を含む官能基を固体高分子電解質全体に均一に導入してもよい。あるいは、固体高分子電解質の内、耐酸化性が要求される部分にのみ、燐を含む官能基を選択的に導入してもよい。

【0036】例えば、固体高分子電解質膜を過酸化剤溶液に浸漬した状態で加熱する場合のように、膜中でラジカルがランダムに生成するような環境では、高分子鎖中に燐を含む官能基がランダムに導入された構造が有効である。

【0037】また、例えばスルホン酸型電解質膜に、耐酸化性を向上させる目的で燐を含む官能基を部分的に導入する場合は、弱酸性基であり導電率を低下させる可能性のあるホスホン酸基は、ランダムに導入されている方が膜全体の導電率の低下を防ぐために有効である。

【0038】一方、水電解用あるいは燃料電池用の電解質膜のように膜表面の触媒層で過酸化剤が生成し、生成した過酸化剤が拡散しながら過酸化剤ラジカルとなって劣化反応を起こす環境では、酸化劣化反応の最も激しい膜の表面部分にホスホン酸基を選択的に導入することが、電解質膜の性能維持のために有効と考えられる。

【0039】以上、詳細に説明したように、本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、酸化反応を抑制する機能を持つ官能基としてホスホン酸基等の燐を含む官能基を用いたことを特徴とするものである。

【0040】固体高分子電解質の耐酸化性を向上させることを目的として、燐酸およびホスホン酸化合物を用いた例は、従来にはない。炭化水素部を有する高分子化合

物に燐を含む官能基を導入することにより、炭化水素部を有する高分子化合物の耐酸化性を向上させることができる点は、本願発明者らによって初めて見いだされたものである。

【0041】しかしながら、その機構の詳細は不明である。おそらく、燐を含む官能基を導入することによって、固体高分子電解質全体の耐酸化性が向上するのは、系中の過酸化物が熱あるいはイオンによって過酸化物ラジカルへと変化する反応を、燐を含む官能基が阻害しているためと考えられる。

【0042】(実施例1) ホスホン酸型電解質膜 2MeV、20kGyの電子線を、厚さ50 μ m、50mm \times 50mmの大きさのエチレンテトラフルオロエチレン(以下、「ETFE」という)膜にドライアイス冷却下で照射し、ETFE膜内部にラジカルを生成させた。このETFE膜をドライアイス冷却下で保存し、室温に戻した後に速やかに過剰量のスチレンモノマに浸漬し、反応容器内部を窒素置換した後、60℃で60時間加熱処理してポリスチレングラフト鎖を導入した。

【0043】反応後は、クロロホルムを用いて還流処理することにより非グラフト成分(スチレンモノマおよびホモポリマ)を抽出除去し、80℃で減圧乾燥してポリスチレングラフト-ETFE膜(以下、「ETFE-g-PSt膜」という)を得た。

【0044】次に、ETFE-g-PSt膜を、クロロメチルメチルエーテル30重量部、二硫化炭素70重量部の混合溶液に浸漬し、無水塩化亜鉛3重量部を添加して撹拌しながら室温で240時間反応を行い、スチレン単位にクロロメチル基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄し、80℃で減圧乾燥してクロロメチル化ETFE-g-PSt膜を得た。

【0045】次に、クロロメチル化ETFE-g-PSt膜を過剰量のトリエチルホスファイトに浸漬し、24時間加熱還流処理することによりクロロメチルスチレン単位にジエチルホスホネート基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄し、80℃で減圧乾燥してジエチルホスホネート化ETFE-g-PSt膜を得た。

【0046】さらに、ジエチルホスホネート化ETFE-g-PSt膜を、10N塩酸中で24時間還流することによりジエチルホスホネート基を加水分解した。反応後、得られたホスホン酸型ETFE-g-PSt膜を蒸留水で洗浄し、80℃で減圧乾燥してホスホン酸型ETFE-g-PSt膜を得た。

【0047】得られた膜の特性評価として、グラフト

率、ホスホン酸基導入率、および導電率を測定した。また、得られた膜について、耐酸化性を評価した。なお、膜のグラフト率は、次の数1の式より算出した。

【0048】

$$\text{【数1】グラフト率(\%)} = (W_{\text{ETFE-g-PSt}} - W_{\text{ETFE}}) \times 100 / W_{\text{ETFE}}$$

但し、 $W_{\text{ETFE-g-PSt}}$: グラフト化反応後の膜重量(g)、

W_{ETFE} : 反応前の膜重量(g)

【0049】また、ホスホン酸基はクロロメチルスチレン単位に定量的に導入されるため、スチレンのクロロメチル化率を反応前後の膜の重量変化より求め、次の数2の式により膜のスチレン単位に対するホスホン酸基導入率とした。

【0050】

$$\text{【数2】ホスホン酸基導入率(\%)} = 100 \times (W - W_{\text{PSt}}) \times 104 / (W_{\text{PSt}} - W_{\text{ETFE}}) / 48.45$$

但し、 W : クロロメチル化処理後の膜重量、

W_{PSt} : ポリスチレングラフト膜の重量(g)、

W_{ETFE} : ETFE膜重量(g)

【0051】また、導電率の測定は、以下の手順により行った。すなわち、膜は室温で蒸留水に浸漬した後、幅1cmに切り出して2端子の導電率測定セルに装着した。セルの電流、電圧端子には膜との接触性向上のため白金黒メッキした白金箔を用いた。25℃に調整した蒸留水中にセルを浸漬し、LCRメータ(YHP製 4262A LCR Meter)を用いて交流法(10kHz)により膜抵抗を測定した。導電率(σ)は、次の数3の式により求めた。

【0052】

$$\text{【数3】}\sigma = L / (R \times S)$$

但し、 σ : 導電率(S/cm)、

R : 抵抗(Ω)、

S : 膜の測定時の断面積(cm^2)、

L : 電極間距離(cm)

【0053】また、表1に示す濃度条件の過酸化水素水溶液に膜を浸漬して所定時間加熱還流処理し、水洗し減圧乾燥した後、膜の重量および導電率を測定し、重量維持率及び導電率維持率を求めることによって耐酸化性を評価した。

【0054】

【表1】

条件名	条件
A	膜100 mgに対して5 % 過酸化水素水50 ml, 還流温度×7時間
B	膜100 mgに対して3 % 過酸化水素水50 ml + 塩化第二鉄20 ppm, 還流温度×2時間
C	膜100 mgに対して3 % 過酸化水素水50 ml + 塩化第二鉄20 ppm, 還流温度×20分

【0055】(実施例2) ホスホン酸基部分導入型スルホン酸型電解質膜

実施例1に示した方法で得られたETFE-g-PS膜を、クロロメチルメチルエーテル30重量部、二硫化炭素70重量部の混合溶液に浸漬し、無水塩化亜鉛3重量部を添加して攪拌しながら室温で194時間反応を行い、スチレン単位に部分的にクロロメチル基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄し、80℃で減圧乾燥して、部分的にクロロメチル化したETFE-g-PS膜を得た。

【0056】このクロロメチル化ETFE-g-PS膜を過剰量のトリエチルホスファイトに浸漬し、24時間加熱還流処理することによりクロロメチルスチレン単位にジエチルホスホネート基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄し、80℃で減圧乾燥して、部分的にジエチルホスホネート化したETFE-g-PS膜を得た。

【0057】得られた膜をクロロスルホン酸30重量部、テトラクロロエタン70重量部の混合溶液に室温で1時間浸漬し、ジエチルホスホネート化されていないスチレン単位に対してクロロスルホン酸基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄して、ジエチルホスホネート基およびクロロスルホン酸基を共に導入したETFE-g-PS膜を得た。

【0058】この膜を1N水酸化カリウム水溶液に浸漬し、1時間加熱還流処理することによってクロロスルホン酸基を加水分解した。さらに、蒸留水で洗浄した後、10N塩酸中で24時間還流することによりジエチルホスホネート基を加水分解した。反応後、膜を蒸留水で洗浄し、80℃で減圧乾燥してホスホン酸を部分的に導入したスルホン酸型ETFE-g-PS膜を得た。

【0059】得られたスルホン酸型ETFE-g-PS膜について、実施例1と同様の手順に従い、グラフト率、ホスホン酸基導入率、及び導電率の測定、並びに耐酸化性の評価を行った。さらに、スルホン酸基導入率は、本願発明者が検討した条件では、スルホン酸基はス

チレン単位にほぼ定量的に導入されるため、次の数4の式により膜のスチレン単位に対するスルホン酸基導入率を求めた。

【0060】

【数4】スルホン酸基導入率(%) = 100 - ホスホン酸基導入率(%)

【0061】(実施例3～実施例6) 実施例2で行ったクロロメチル化反応時間を60時間(実施例3)、48時間(実施例4)、24時間(実施例5)および8時間(実施例6)に変更した他は実施例2と同様にして、ホスホン酸基導入量の異なるホスホン酸基部分導入型スルホン酸型ETFE-g-PS膜を、実施例3～実施例6として得た。

【0062】(比較例1) スルホン酸型電解質膜

実施例1に示した方法で得られたETFE-g-PS膜を、クロロスルホン酸30重量部、テトラクロロエタン70重量部の混合溶液(過剰量)に室温で1時間浸漬し、膜のスチレン単位に対してクロロスルホン酸基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄して未反応成分を除去し、クロロスルホン酸基を導入したETFE-g-PS膜を得た。

【0063】この膜を1N水酸化カリウム水溶液に浸漬し、1時間加熱還流処理することによってクロロスルホン酸基を加水分解した。さらに、1N硫酸を用いて1時間加熱還流処理することによりスルホン酸基のプロトン交換を行った。得られた膜を蒸留水で洗浄した後、80℃で減圧乾燥して、スルホン酸型ETFE-g-PS膜を得た。得られた各膜の特性、耐酸化性を実施例1及び2と同様の方法で評価した。

【0064】実施例1～6及び比較例1で得られた各膜のグラフト率、ホスホン酸基導入率、スルホン酸基導入率、導電率、並びに表1に示す条件B下で耐酸化性評価試験を行った後の膜の重量維持率、導電率及び導電率維持率を表2に示す。

【0065】

【表2】

	グラフト (%)	ホスホン酸基 (%)	スルホン酸 (%)	導電率 (S/cm)	耐酸化試験 (条件B) 後		
					重量維持 (%)	導電率 (S/cm)	導電率維持率 (%)
実施例 1	92.0	89	0	0.012	88	0.012	100
実施例 2	95.2	89	11	0.056	94	0.056	100
実施例 3	94.2	59	41	0.078	80	0.078	100
実施例 4	83.2	47	53	0.109	70	0.101	83
実施例 5	100.8	36	64	0.105	51	測定限界以下	0
実施例 6	91.8	7	93	0.145	46	測定限界以下	0
比較例 1	85.6	0	100	0.182	38	測定限界以下	0

【0066】スルホン酸型ETFE-g-PSt膜（比較例1）は、電解質基がスルホン酸基のみで構成されているために、初期の導電率は0.182 S/cmと高い値を示した。しかし、耐酸化試験後の膜重量は初期の38%まで低下し、導電率も測定限界以下まで低下した。耐酸化試験後の膜は、酸化劣化によって炭化水素鎖部分（ポリスチレングラフト鎖）が完全に脱離した状態であった。

【0067】一方、ホスホン酸型ETFE-g-PSt膜（実施例1）は、ホスホン酸基がスルホン酸基と比較すると弱酸であるために、初期の導電率は0.012 S/cmと低い値となったが、耐酸化試験後も重量および

導電率に変化は認められなかった。

【0068】また、ホスホン酸基を部分的に導入したスルホン酸型ETFE-g-PSt膜（実施例2～6）では、ホスホン酸基導入量の増加に従って耐酸化試験後の重量減少および導電率の低下の抑制効果が認められた。

【0069】次に、表2で導電率が測定限界以下となった実施例5、実施例6および比較例1について、耐酸化性の違いを明らかにするために、より穏やかな条件（還流時間を短くした表1に示す条件C）で耐酸化試験を行った結果を表3に示す。

【0070】

【表3】

	グラフト率 (%)	ホスホン酸基 (%)	スルホン酸基 (%)	導電率 (S/cm)	耐酸化試験 (条件C) 後		
					重量維持 (%)	導電率 (S/cm)	導電率維持率 (%)
実施例 5	100.8	36	64	0.105	100	0.105	100
実施例 6	91.8	7	93	0.145	85	0.145	100
比較例 1	85.6	0	100	0.182	38	測定限界以下	0

【0071】ホスホン酸基を有しない比較例1では、より穏やかな条件Cで耐酸化試験を行った場合であっても、酸化により重量維持率は38%まで低下し、導電率は測定限界以下となった。これに対し、ホスホン酸基を7mol%導入した実施例6では、重量維持率は85%、導電率維持率は100%を示した。さらに、ホスホン酸基を36mol%導入した実施例5では、重量維持率及び導電率維持率共に100%を示し、酸化劣化が認められなかった。

【0072】以上の結果から、炭化水素部を有する高分子化合物にホスホン酸基を導入することによって、膜の重量減少および導電率低下が抑制され、ホスホン酸基導

入量の増加に従って高分子電解質膜の耐酸化性が向上することが明らかになった。

【0073】次に、ホスホン酸型ETFE-g-PSt膜（実施例1）、ホスホン酸を部分的に導入したスルホン酸型ETFE-g-PSt膜（実施例3）およびスルホン酸型ETFE-g-PSt膜（比較例1）に対し、表1に示す条件Aで耐酸化試験を行い、膜の重量の経時変化を測定した。結果を図1に示す。また、同様に測定した導電率の経時変化を図2に示す。

【0074】スルホン酸型ETFE-g-PSt膜（比較例1）は、初期の導電率は0.18 S/cmと高いが、重量変化および導電率変化に見られるように約10

分の耐酸化試験で完全に分解した。

【0075】一方、ホスホン酸型ETFE-g-PSt膜(実施例1)は、初期の導電率は 0.012 S/cm と低い、過酸化水素水処理による分解劣化が少なく、7時間後でも重量および導電率の90%以上を維持した。

【0076】ホスホン酸基およびスルホン酸基を59:41のモル比で導入した膜(実施例3)は、ナフィオン膜以上の初期導電率(実施例3: 0.078 S/cm 、ナフィオン膜: 0.072 S/cm)を示し、耐酸化試験7時間後もその90%以上の値を維持した。

【0077】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0078】例えば、上記実施の形態では、炭化水素部を有する高分子化合物として、エチレンテトラフルオロエチレンを主鎖とするグラフト共重合体を用いているが、炭化水素部を有する高分子化合物はこれに限定されるものではなく、高分子鎖の一部に炭化水素部を有する各種の固体高分子材料を用いることができる。

【0079】また、上記実施の形態では、燐を含む官能基としてホスホン酸基を用いているが、燐を含む官能基はこれに限定されるものではなく、ホスホン酸エステル基、ホスファイト基等、種々の官能基を用いることができる。

【0080】また、上記実施の形態では、炭化水素部を有する高分子化合物に対し、耐酸化性を向上させることを目的としてホスホン酸基を導入すると同時に、高い導電率特性を付与する目的でスルホン酸基を導入している

が、スルホン酸基に代えてカルボン酸基等、他の電解質基を導入してもよく、あるいは、スルホン酸基、カルボン酸基等、2以上の他の電解質基をホスホン酸基と同時に導入してもよく、これにより上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0081】

【発明の効果】本発明に係る高耐久性固体高分子電解質は、炭化水素部を有する高分子化合物にホスホン酸基等の燐を含有する官能基を単独で、あるいは他の電解質基と同時に導入したので、炭化水素部を有する高分子化合物の耐酸化性が向上し、高い耐久性を有する固体高分子電解質が得られるという効果がある。

【0082】また、炭化水素部を有する高分子化合物は、相対的に安価であるので、炭化水素部を有する高分子化合物に対して燐を含む官能基を導入することにより、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有する高耐久性固体高分子電解質を安価に製造することができるという効果がある。

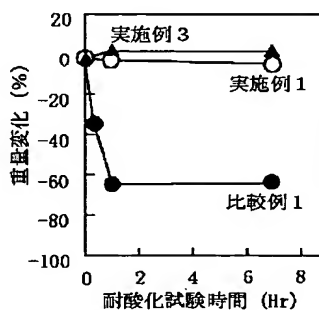
【0083】そのため、これを例えば固体高分子型燃料電池用の電解質膜として用いれば、耐久性に優れた固体高分子型燃料電池が安価に製造可能となるものであり、産業上その効果の極めて大きい発明である。

【図面の簡単な説明】

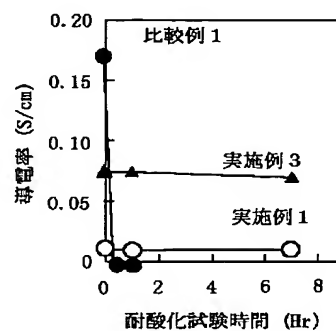
【図1】各種固体高分子電解質を過酸化水素水中で加熱還流処理した場合における重量の経時変化を示す図である。

【図2】各種固体高分子電解質を過酸化水素水中で加熱還流処理した場合における電導率の経時変化を示す図である。

【図1】



【図2】



(9) 開2000-11755 (P2000-117 蝎)

フロントページの続き

(72) 発明者 森本 友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4J002 BC031 BC111 BN031 CC031

CH091 CN031 CP211 GD00

GQ00

5H026 AA06 EE15 EE17 EE18